

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 10001316 A

(43) Date of publication of application: 06 . 01 . 98

(51) Int. Cl

C01G 51/00
C01G 53/00
C01G 55/00
H01M 4/04
H01M 4/58
H01M 10/40

(21) Application number: 08171755

(22) Date of filing: 10 . 06 . 96

(71) Applicant: SAKAI CHEM IND CO LTD

(72) Inventor: AOKI MASASHI
FUKAI KIYOSHI
KIRA YOSHIYUKI

(54) LITHIUM-COBALT MULTIPLE OXIDE AND
PRODUCTION THEREOF, AND LITHIUM ION
SECONDARY BATTERY

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain multiple oxide particle suitable for a positive electrode activating material for Li ion secondary battery by dispersing cobalt hydroxide being trivalent cobalt oxyhydroxide and a specific compound into a lithium hydroxide aqueous liquid and rejecting to heat treatment.

SOLUTION: At least one kind between cobalt and cobalt

hydroxide oxyhydroxide, each having trivalent valency and a compound at least one kind element among B, Mg, Si, Cu, Cy, Y, Ti, V, Mn, Fe, Ni, Sn, Zr, Sb, Nb, Ru, Pb, Hf, Ta, La, Pr, and Nd are dispersed into the Li hydroxide aqueous liquid and heated to obtain the object complex oxide particles. The Li-Co multiple oxide particle is submicron size and has narrow particle distribution, large specific surface area and a uniform composition.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-1316

(43)公開日 平成10年(1998)1月6日

(51) Int.Cl. ⁶ C 0 1 G 51/00	識別記号	府内整理番号	F I C 0 1 G 51/00	技術表示箇所 A B A
53/00			53/00	
55/00			55/00	
H 0 1 M 4/04			H 0 1 M 4/04	A
	審査請求 未請求 請求項の数 7	FD (全 10 頁)		最終頁に続く

(21)出願番号 特願平8-171755

(22)出願日 平成8年(1996)6月10日

(71)出願人 000174541

堺化学工業株式会社

大阪府堺市戎之町西1丁1番23号

(72)発明者 青木 昌史

堺市戎島町5丁1番地 堀化学工業株式会社内

(72)発明者 深井 清志

堺市戎島町5丁1番地 堀化学工業株式会社内

(72)発明者 吉良 義行

堺市戎島町5丁1番地 堀化学工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 安富 康男 (外1名)

(54)【発明の名称】 リチウムコバルト複合酸化物及びその製造方法並びにリチウムイオン二次電池

(57)【要約】

【課題】 リチウムイオン二次電池用の正極活物質用粉体として好適な、サブミクロンサイズで、粒度分布が狭く、比表面積が大きく、かつ、均一組成であるリチウムコバルト複合酸化物粒子及びその製造方法、並びに、これを用いてなるリチウムイオン二次電池を提供する。

【解決手段】 下記一般式(1) ;

$L_i C o_{1-x} A_x O_y$ (1)

(式中、xは、0~0.25の有理数を表す。yは、

1. 875~2.25の有理数を表す。Aは、B、Mg、Si、Cu、Ce、Y、Ti、V、Mn、Fe、Ni、Sn、Zr、Sb、Nb、Ru、Pb、Hf、Ta、La、Pr及びNdからなる群より選択される少なくとも1種の元素を表す。)で表されるリチウムコバルト複合酸化物からなり、一次粒子の長径の平均値が、3.0 μm 以下であり、X線回折法により測定した結晶子の大きさが、100~1000 \AA であるリチウムコバルト複合酸化物粒子。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)；

 $LiCo_{1-x}A_xO_2$ (1)

(式中、 x は、0~0.25の有理数を表す。 y は、1.875~2.25の有理数を表す。 A は、B、Mg、Si、Cu、Ce、Y、Ti、V、Mn、Fe、Ni、Sn、Zr、Sb、Nb、Ru、Pb、Hf、Ta、La、Pr及びNdからなる群より選択される少なくとも1種の元素を表す。)で表されるリチウムコバルト複合酸化物からなり、一次粒子の長径の平均値が、3.0 μm 以下であり、X線回折法により測定した結晶子の大きさが、100~1000 Åであることを特徴とするリチウムコバルト複合酸化物粒子。

【請求項2】 比表面積が、1~50 m^2/g である請求項1記載のリチウムコバルト複合酸化物粒子。

【請求項3】 コバルトの原子価が3価である水酸化コバルト、及び、オキシ水酸化コバルトからなる群より選択される少なくとも1種、並びに、B、Mg、Si、Cu、Ce、Y、Ti、V、Mn、Fe、Ni、Sn、Zr、Sb、Nb、Ru、Pb、Hf、Ta、La、Pr及びNdからなる群より選択される少なくとも1種の元素からなる化合物を、水酸化リチウム水溶液中に分散させた後、加熱処理を行うことを特徴とするリチウムコバルト複合酸化物粒子の製造方法。

【請求項4】 コバルトの原子価が3価である水酸化コバルト、及び、オキシ水酸化コバルトからなる群より選択される少なくとも1種の濃度が、コバルト原子の濃度に換算して0.05~1.0グラム原子/Lである請求項3記載のリチウムコバルト複合酸化物粒子の製造方法。

【請求項5】 コバルトの原子価が3価である水酸化コバルト、及び、オキシ水酸化コバルトからなる群より選択される少なくとも1種と、水酸化リチウム水溶液とを、原子比で(リチウム)/(コバルト)=1/1~5.0/1となる割合で仕込む請求項3記載のリチウムコバルト複合酸化物粒子の製造方法。

【請求項6】 加熱処理の温度が、100~374°Cである請求項3、4又は5記載のリチウムコバルト複合酸化物粒子の製造方法。

【請求項7】 請求項1又は2記載のリチウムコバルト複合酸化物粒子を、正極活物質として用いてなることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウムイオン二次電池の正極用材料として用いることができるリチウムコバルト複合酸化物粒子、その製造方法、及び、それを用いてなるリチウムイオン二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 リチウムコバルト複合酸化物は、高出力、高エネルギー密度電池として、例えば、ノート型パ

10 ソコン、PHS、携帯電話等に使用されているリチウムイオン二次電池に使用する正極活物質として近年注目されている材料の1つである。このものは、例えば、「超音波噴霧熱分解法による球状 $LiCoO_2$ 微粉体の合成とリチウム二次電池用活物質への応用」〔荻原隆、斎藤善彦、柳川昭明、小形信男、吉田幸吉、高島正之、米沢晋、水野泰晴、永田憲史、小川賢治著；ジャーナル・オブ・ザ・セラミック・サイエンティ・オブ・ジャパン (Journal of the Ceramic Society of Japan) 101巻、1159~1163頁(1993年) (以下、「文献1」という。)〕に記載されているように、 $LiMO_2$ (式中、Mは、Cr、Mn、Ni、Fe、Co又はVである。)で表される一群の化合物にあって、なかでも充放電電圧が高いので、正極活物質として極めて好適である。

20 【0003】 このようなリチウムコバルト複合酸化物をリチウムイオン二次電池の正極活物質として使用するに際して、その性能を高めるために、リチウムコバルト複合酸化物の組成を変化させたものや、リチウムコバルト複合酸化物の物理的性質を改善したものが提案されている。リチウムコバルト複合酸化物の組成を変化させたものとしては、例えば、特開平3-127454号公報には、リチウムコバルト複合酸化物の組成を、リチウムリッチにしたもののが開示されている。特開平3-134969号公報には、リチウムコバルト複合酸化物の組成を、コバルトリッチにしたもののが開示されている。特開平3-201368号公報、特開平4-328277号公報、特開平4-319250号公報及び特開平4-319260号公報には、リチウムコバルト複合酸化物に30 Mn、W、Ni、La、Zr等の金属イオンをドープさせたものが開示されている。

30 【0004】 リチウムコバルト複合酸化物の物理的性質を改善したものとしては、例えば、特開平4-56064号公報には、リチウムコバルト複合酸化物の比表面積を2 m^2/g 以下にしたものが開示されている。特開平4-33260号公報及び特開平5-94822号公報には、 $LiCoO_2$ に一定の粒度特性を与えたものが開示されている。特開平3-272564号公報及び特開平5-36414号公報には、 $LiCoO_2$ を特定のX線回折強度を有する結晶粒子としたものが開示されている。40 【0005】 特開平7-263028号公報には、平均粒径Dが、 $3 < D \leq 9.0 \mu m$ であり、粒径3~15.0 μm の粒子群の占める体積が、全体積の7.5%以上であるリチウムコバルト複合酸化物が開示されている。特開平7-262995号公報には、ロジンーランムラー式粒度分布($R-\lambda$)におけるn値が、2.0以上の粒子性状を備えたリチウムコバルト複合酸化物が開示されている。

50 【0006】 ところで、リチウムイオン二次電池の正極

活物質として粉体を使用する場合には、例えば、文献1の1159頁に記載されているように、負極に対する安定性や内部抵抗、感度、充放電中の応答速度等の特性に対して高い信頼性と再現性を得るために、サブミクロンサイズで、粒度分布が狭く、均一組成である粉体を高密度充填する必要がある。特に、実用電池においては、粉体を充填できる容積は一定である。従って、正極活物質の単位重量当たりの電池性能に差がないとすると、充填性が高く、かつ、粉体の比表面積が大きいほど、多くの電気量を取り出すことができる。このため、充填性が高く、比表面積が大きい粉体であることが、諸特性に対して高い信頼性と再現性を有し、かつ、高出力のリチウムイオン二次電池を製造するうえで極めて重要である。

【0007】しかしながら、上述のリチウムコバルト複合酸化物は、いずれも、炭酸リチウム、水酸化リチウム、過酸化リチウム、硝酸リチウム等のリチウム源と、炭酸コバルト、水酸化コバルト、酸化コバルト、硝酸コバルト等のコバルト源とを高温で固相反応させることにより合成したものであるので、組成が均一になりにくく、また、一次粒子の粒径が大きくなり、比表面積の大きなものを得ることが困難であった。更に、一次粒子同士が互いに融着しているので、二次電池の正極活物質として使用する場合には、正極用ペーストの作製に適した分散性のよい粉末とするために粉碎処理を行う必要があり、このような粉碎処理により粒度分布の広い粉末となるので、粒度分布を狭くすることは困難であった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記に鑑み、リチウムイオン二次電池用の正極活物質用粉体として好適な、サブミクロンサイズで、粒度分布が狭く、比表面積が大きく、かつ、均一組成であるリチウムコバルト複合酸化物粒子及びその製造方法、並びに、これを用いてなるリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記一般式(1)；



(式中、 x は、0~0.25の有理数を表す。 y は、1.875~2.25の有理数を表す。Aは、B、Mg、Si、Cu、Ce、Y、Ti、V、Mn、Fe、Ni、Sn、Zr、Sb、Nb、Ru、Pb、Hf、Ta、La、Pr及びNdからなる群より選択される少なくとも1種の元素を表す。)で表されるリチウムコバルト複合酸化物からなり、一次粒子の長径の平均値が、3.0 μ m以下であり、X線回折法により測定した結晶子の大きさが、100~1000 Åであるリチウムコバルト複合酸化物粒子である。また、本発明は、コバルトの原子価が3価である水酸化コバルト、及び、オキシ水酸化コバルトからなる群より選択される少なくとも1

種、並びに、B、Mg、Si、Cu、Ce、Y、Ti、V、Mn、Fe、Ni、Sn、Zr、Sb、Nb、Ru、Pb、Hf、Ta、La、Pr及びNdからなる群より選択される少なくとも1種の元素からなる化合物を、水酸化リチウム水溶液中に分散させた後、加熱処理を行う上記リチウムコバルト複合酸化物粒子の製造方法である。更に、本発明は、上記リチウムコバルト複合酸化物粒子を、正極活物質として用いてなるリチウムイオン二次電池である。以下に本発明を詳述する。

10 【0010】本発明のリチウムコバルト複合酸化物粒子は、下記一般式(1)；



(式中、 x は、0~0.25の有理数を表す。 y は、1.875~2.25の有理数を表す。Aは、B、Mg、Si、Cu、Ce、Y、Ti、V、Mn、Fe、Ni、Sn、Zr、Sb、Nb、Ru、Pb、Hf、Ta、La、Pr及びNdからなる群より選択される少なくとも1種の元素を表す。)で表されるリチウムコバルト複合酸化物よりなる。上記 x は、0~0.25の有理数である。上記 y は、1.875~2.25の有理数である。

20 【0011】本発明のリチウムコバルト複合酸化物粒子は、上記一般式(1)において、 $x=0$ 、 $y=2$ に相当する $LiCoO_2$ で表される組成を有するリチウムコバルト複合酸化物からなるものであってもよく、上記一般式(1)において、 $0 < x \leq 0.25$ 、かつ、 $1.875 \leq y \leq 2.25$ に相当する組成を有するリチウムコバルト複合酸化物からなるものであってもよい。

30 【0012】上記一般式(1)において、 $0 < x \leq 0.25$ 、かつ、 $1.875 \leq y \leq 2.25$ に相当する組成を有するリチウムコバルト複合酸化物からなるものである場合、本発明のリチウムコバルト複合酸化物粒子は、Co原子以外に、B、Mg、Si、Cu、Ce、Y、Ti、V、Mn、Fe、Ni、Sn、Zr、Sb、Nb、Ru、Pb、Hf、Ta、La、Pr及びNdからなる群より選択される少なくとも1種の原子を含むことができる。

40 【0013】上記 $0 < x \leq 0.25$ 、かつ、 $1.875 \leq y \leq 2.25$ に相当する組成を有するリチウムコバルト複合酸化物としては、例えば、 $LiCo_{0.9}Ni_{0.1}O_2$ 、 $LiCo_{0.95}V_{0.05}O_2$ 、 $LiCo_{0.99}V_{0.02}O_{2.02}$ 、 $LiCo_{0.85}Mn_{0.15}O_2$ 、 $LiCo_{0.95}Mn_{0.05}O_2$ 、 $LiCo_{0.97}Ti_{0.03}O_{2.015}$ 、 $LiCo_{0.97}Cu_{0.03}O_{1.985}$ 、 $LiCo_{0.98}Sb_{0.02}O_{2.02}$ 、 $LiCo_{0.90}B_{0.10}O_2$ 、 $LiCo_{0.95}Mg_{0.05}O_{1.975}$ 、 $LiCo_{0.80}Fe_{0.20}O_2$ 、 $LiCo_{0.99}Ta_{0.01}O_{2.01}$ 等を挙げることができる。

50 【0014】上記リチウムコバルト複合酸化物の結晶構造は、層状岩塩型を基本とした α -NaFeO₂型であり、そのX線回折パターンは、ASTM: No. 36-

1004のLiCoO₂と同様である。

【0015】本発明のリチウムコバルト複合酸化物粒子は、一次粒子の長径の平均値が、3.0 μm以下である。3.0 μmを超えると、粒子が大きくなり、リチウムイオン二次電池の正極活物質として好ましくないので、上記範囲に限定される。好ましくは、0.3~2.0 μmである。

【0016】本発明のリチウムコバルト複合酸化物粒子は、X線回折法により測定された結晶子の大きさが、100~1000 Åである。上記結晶子の大きさは、X線回折法の測定に基づいて、下記Scherrerの式から算出することができる。

【0017】

【数1】

$$\epsilon = 0.9 \cdot \frac{\lambda}{\beta_{1/2} \cdot \cos \theta}$$

【0018】式中、 ϵ は、結晶子の大きさ (Å) を表す。 λ は、測定X線波長 (Å) を表す。 $\beta_{1/2}$ は、半価幅 (ラジアン) を表す。 θ は、回折線のプラグ角 (ラジアン) を表す。

【0019】本発明のリチウムコバルト複合酸化物粒子の比表面積は、1~50 m²/gが好ましい。1 m²/g未満であると、比表面積が小さすぎて、リチウムイオン二次電池の正極活物質として使用した場合に、急速に多くの電気量を取り出すことができず、50 m²/gを超えると、安定した充放電が得られにくい。

【0020】本発明のリチウムコバルト複合酸化物粒子は、上記範囲内の一次粒子の大きさを有するので、リチウムイオン二次電池の正極活物質として使用した際の負極に対する安定性、内部抵抗、感度、充放電中の応答速度等の特性に対して高い信頼性と再現性を得ることができる。また、上記範囲の比表面積とすることができるので、リチウムイオン二次電池の正極活物質として使用した場合、安定して多くの電気量を取り出すことができる。

【0021】本発明においては、上記リチウムコバルト複合酸化物粒子は、コバルトの原子価が3価である水酸化コバルト、及び、オキシ水酸化コバルトからなる群より選択される少なくとも1種、並びに、B、Mg、Si、Cu、Ce、Y、Ti、V、Mn、Fe、Ni、Sn、Zr、Sb、Nb、Ru、Pb、Hf、Ta、La、Pr及びNdからなる群より選択される少なくとも1種の元素からなる化合物を、水酸化リチウム水溶液中に分散させた後、加熱処理を行うことにより製造することができる。

【0022】本発明に使用される上記水酸化コバルトは、コバルトの原子価が3価であり、下記一般式

(2) ;

Co(OH)_a · aH₂O (2)

で表されるものである。式中、 a は0以上である。上記水酸化コバルトは、例えば、3価のコバルト(III)アンミン錯塩水溶液にアルカリを加えたときに生じる沈澱として得ることができる。

【0023】本発明に使用される上記オキシ水酸化コバルトとしては特に限定されず、例えば、硝酸コバルト、塩化コバルト、硫酸コバルト等の2価のコバルトを有する化合物を、酸化剤で酸化させた後、アルカリで中和したもの等を挙げることができる。

【0024】上記酸化剤としては特に限定されず、例えば、空気、酸素、オゾン；過マンガン酸(HMnO₄)及びMMnO₄等で表されるその塩；クロム酸(CrO₃)及びM₂Cr₂O₇、M₂CrO₄、MCrO₃、Cr₂O₃、CrO₂Cl₂等で表されるその関連化合物；F₂、Cl₂、Br₂、I₂等のハロゲン；H₂O₂、Na₂O₂、BaO₂等の過酸化物；ペルオクソ酸及びM₂S₂O₈、M₂SO₅、H₂CO₃、CH₃CO₃、H等で表されるその塩；酸素酸及びMClO、MBrO、MIO、MCIO₃、MBrO₃、MIO₃、MCIO₄、MIO₄、Na₂H₂IO₆、KIO₄等で表されるその塩等を挙げることができる。式中、Mは、アルカリ金属元素を表す。

【0025】上記アルカリとしては特に限定されず、例えば、水酸化リチウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウム等の水溶液等を挙げることができる。

【0026】上記オキシ水酸化コバルトは、例えば、硝酸コバルト、塩化コバルト、硫酸コバルト等の2価のコバルトを有する化合物を水に溶解させて水溶液とし、上記酸化剤及び上記アルカリを添加して、中和と酸化とを同時にを行うことにより得ることができる。また、上記2価のコバルトを有する化合物を含む水溶液に上記アルカリを加えて、2価の水酸化コバルトを合成した後、酸化剤を添加して酸化することにより上記オキシ水酸化コバルトを得ることもできる。更に、上記2価のコバルトを有する化合物を含む水溶液に上記酸化剤を添加した後、上記アルカリを添加して中和することにより上記オキシ水酸化コバルトを得ることもできる。

【0027】本発明においては、上記水酸化コバルト及びオキシ水酸化コバルトからなる群より選択される少なくとも1種を上記水酸化リチウム水溶液中に分散させる。上記水酸化リチウム水溶液は、水溶液中に、リチウムイオンと水酸イオンとを含有するものである。このものは、水溶液中でリチウムイオンと水酸イオンを生成することができる化合物、例えば、水酸化リチウム、酸化リチウム、金属リチウム等を水に溶解して調製することができる。本明細書中、「水酸化リチウム水溶液」とは、上記水溶液中でリチウムイオンと水酸イオンとを生成することができる化合物を水に溶解して調製したものと意味する。本発明においては、リチウム源として、上

記水溶液中でリチウムイオンと水酸化物イオンとを生成することができる化合物を使用する。

【0028】上記水酸化コバルト及びオキシ水酸化コバルトからなる群より選択される少なくとも1種の分散液中の濃度は、特に限定されるものではないが、通常、コバルト原子の濃度に換算して0.05～1.0グラム原子/Lが好ましい。製造工程における操作性や経済性の点から、より好ましくは、0.1～5グラム原子/Lである。

【0029】上記水酸化コバルト及び上記オキシ水酸化コバルトからなる群より選択される少なくとも1種と、上記水酸化リチウム水溶液との仕込み比は、反応後、残余のリチウム源を回収することができるので、原子比で(リチウム)/(コバルト)≥1であればよい。製造工程における操作性や経済性の点から、好ましくは、(リチウム)/(コバルト)=1/1～50/1であり、より好ましくは、(リチウム)/(コバルト)=1/1～20/1であり、更に好ましくは、(リチウム)/(コバルト)=1/1～10/1である。

【0030】本発明の製造方法において、上記水酸化コバルト及び上記オキシ水酸化コバルトからなる群より選択される少なくとも1種と、上記水酸化リチウム水溶液との仕込み比を、上述の場合とは逆に、原子比で(リチウム)/(コバルト)<1とした場合、得られるリチウムコバルト複合酸化物粒子中のコバルトの含有量をリチウムの含有量よりも多くすることができる。

【0031】本発明の製造方法においては、上記分散液に、更に、B、Mg、Si、Cu、Ce、Y、Ti、V、Mn、Fe、Ni、Sn、Zr、Sb、Nb、Ru、Pb、Hf、Ta、La、Pr及びNdからなる群より選択される少なくとも1種の元素からなる化合物を分散させることにより、上記一般式(1)において、0<x≤0.25に相当する組成を有するリチウムコバルト複合酸化物粒子を得ることができる。上記化合物としては特に限定されず、例えば、上記元素の単体、水酸化物、酸化物等を挙げることができる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。上記化合物の添加量は、分散液中、原子比で、コバルト原子と上記化合物中の上記元素の原子との和に対して、上記元素の原子の割合が0.25以下となる量とすることができます。

【0032】本発明の製造方法においては、上記分散液中の水酸イオンの濃度が高いほうが反応性がよいので、更に水酸イオンを生成することができる化合物を上記分散液に添加してもよい。上記水酸イオンを生成することができる化合物としては特に限定されず、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム等を挙げることができる。

【0033】上記加熱処理における加熱温度は、60～500℃が好ましい。60℃未満であると、反応が完結

するまでに長時間を要し、500℃を超えると、水蒸気圧が極めて高くなり、反応容器の耐圧性を保たなければならず、装置コストの点から経済性に問題がある。製造工程における操作性や経済性の点から、より好ましくは、100～374℃である。加熱温度が100℃を超える場合には、耐圧容器を反応容器として使用し、上記分散液の沸騰を抑制する必要がある。

【0034】上記加熱処理における反応時間は、加熱温度により異なるが、数分～数日である。上記加熱処理は、分散液を攪拌しながら行ってもよい。

【0035】本発明の製造方法においては、上記加熱処理後、分離操作が可能である温度まで反応液を冷却し、濾過等の分離方法を用いて沈殿を分離し、充分に水洗、乾燥することにより、目的のリチウムコバルト複合酸化物粒子の粉末を得ることができる。上記乾燥の温度は、リチウムコバルト複合酸化物粒子の吸着水分が充分除去することができれば特に限定されない。

【0036】また、必要に応じて、乾燥後の生成物に乾式の加熱処理を施してもよい。上記乾式の加熱処理により、得られるリチウムコバルト複合酸化物粒子の結晶化度を更に高めることができ、また、一次粒子の大きさを調整することができるので、所望の電池特性に合致したリチウムコバルト複合酸化物粒子を得ることができる。

上記乾式の加熱処理は、乾燥後、得られるリチウムコバルト複合酸化物粒子を回収した後に行ってもよく、回収する前に、乾燥工程と同時にに行ってもよい。

【0037】上記濾過等により分離された液相は、回収して再利用することができる。また、処理後に廃棄することもできる。

【0038】本発明の製造方法は、リチウムコバルト複合酸化物粒子を製造するのに従来用いられている高温での固相反応とは異なり、一次粒子が融着することができなく、また、サブミクロンサイズの大きさのよく揃ったリチウムコバルト複合酸化物粒子を製造することができる。このため、従来行っていた粒子の粉碎処理の必要がなく、粒径分布の狭いリチウムコバルト複合酸化物粒子を得ることができる。

【0039】本発明の製造方法により、組成が均一であり、結晶構造の均一性に優れたリチウムコバルト複合酸化物粒子を得ることができる。この場合において、上記リチウムコバルト複合酸化物粒子の一次粒子の大きさは、上記結晶の長径に相当し、その平均値を3.0μm以下とすることができる。また、上記リチウムコバルト複合酸化物の結晶子の大きさが、100～1000Åであり、比表面積が、1～50m²/gであるものを得ることができる。

【0040】本発明のリチウムイオン二次電池は、上記リチウムコバルト複合酸化物粒子を正極活性物質として用いる。上記正極活性物質は、通常、上記リチウムコバルト複合酸化物粒子に、導電剤、結着剤、フィラー等を添加

し、混練して得た混練ペーストとして使用される。

【0041】上記導電剤としては、リチウムイオン二次電池において化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば特に限定されず、例えば、天然黒鉛、人工黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッテンブラック、炭素繊維、金属粉、金属繊維、ポリフェニレン誘導体等を挙げることができる。これらは、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。上記導電剤の添加量は、特に限定されないが、通常、上記混練ペースト中、1～50重量%が好ましい。より好ましくは、2～30重量%である。

【0042】上記結着剤としては特に限定されず、例えば、デンプン、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ジアセチルセルロースポリビニルクロライド、ポリビニルピロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体(EPD M)、スルホン化EPDM、スチレン-ブタジエンゴム、ポリブタジエン、フッ素ゴム、ポリエチレンオキサイド等を挙げることができる。これらは、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。上記結着剤の添加量は、特に限定されないが、通常、上記混練ペースト中、1～50重量%が好ましい。より好ましくは、2～30重量%である。

【0043】上記フィラーとしては、リチウムイオン二次電池において化学変化を起こさない繊維状材料であれば特に限定されず、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン等のオレフィン系ポリマー；ガラス、炭素等の繊維等を挙げることができる。上記フィラーの添加量は、特に限定されないが、通常、上記混練ペースト中、0～30重量%が好ましい。

【0044】本発明のリチウムイオン二次電池において、負極電極材料としては、通常のリチウムイオン二次電池に使用されているものであれば特に限定されず、例えば、ステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、アルミニウム、焼成炭素等を挙げることができる。

【0045】本発明のリチウムイオン二次電池は、正極活性物質として、一次粒子の長径の平均値が、3.0μm以下で、結晶子の大きさが、100～1000Åであり、比表面積が、1～50m²/gであって粒径分布が狭いリチウムコバルト複合酸化物粒子を使用しているので、負極に対する安定性や内部抵抗、感度、充放電中の応答速度等の特性に対して高い信頼性と再現性とを得ることができる。

【0046】本発明のリチウムイオン二次電池は、例えば、ノート型パソコン、携帯電話、コードレスフォン子機、ビデオムービー、液晶テレビ、電気シェーバー、携帯ラジオ、ヘッドホンステレオ、バックアップ電源、メモリカード等の電子機器；ペースメーカー、補聴器等の

医療機器等に好適に使用することができる。

【0047】

【実施例】以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0048】リチウムコバルト複合酸化物粒子の製造

実施例1～11及び比較例1を実施した。表1に示したコバルト源及びコバルト置換化合物を水中に溶解、アルカリ中和し、酸化処理を行い、水酸化コバルトを得た。

10 得られた水酸化コバルトと表1に示したリチウム源を水中に分散、加熱処理を行って、リチウムコバルト複合酸化物を得た。それぞれのコバルト濃度(グラム原子/L)、(リチウム)/(コバルト)原子比、コバルト置換化合物の種類及び量(g)、加熱処理温度及び加熱処理時間を表1に示した。また、得られたリチウムコバルト複合酸化物粒子の一次粒子の平均粒径、比表面積、結晶子の大きさを表2に示した。

【0049】実施例1

1モル/Lの硝酸コバルト溶液1Lに、2モル/Lの水酸化ナトリウム水溶液1.1Lを攪拌しつつ滴下し、水酸化コバルト(I I)沈殿のスラリーを得た。このスラリーに空気を吹き込みながら、48時間攪拌しつつ空気酸化を行い、得られたスラリーを濾過水洗し、オキシ水酸化コバルト(I I I)沈殿のケーキを得た。次に、得られたオキシ水酸化コバルト(I I I)のケーキに水酸化リチウム2.5モルを混合し、この混合物にイオン交換水を加えて全量を670mLとした。このスラリーをオートクレーブに仕込み、加熱処理温度200℃、加熱処理時間4時間で水熱処理した。反応終了後、スラリーを濾過水洗し、100℃で乾燥させた後、得られた粉末のX線回折パターンを測定したところ、コバルト酸リチウム(LiCoO₂)であることが確認された。

【0050】実施例2

1モル/Lの硝酸コバルト溶液100mLに、2モル/Lの水酸化ナトリウム水溶液110mLを攪拌しつつ滴下し、水酸化コバルト(I I)沈殿のスラリーを得た。このスラリーに空気を吹き込みながら、48時間攪拌しつつ空気酸化を行い、得られたスラリーを濾過水洗し、オキシ水酸化コバルト(I I I)沈殿のケーキを得た。40 次に、得られたオキシ水酸化コバルト(I I I)のケーキに水酸化リチウム4モルを混合し、この混合物にイオン交換水を加え全量を670mLとした。このスラリーをオートクレーブに仕込み、加熱処理温度130℃、加熱処理時間24時間で水熱処理した。反応終了後、スラリーを濾過水洗し、100℃で乾燥させた後、得られた粉末のX線回折パターンを測定したところ、コバルト酸リチウムであることが確認された。

【0051】実施例3

1モル/Lの硝酸コバルト溶液500mLに、2モル/Lの水酸化ナトリウム水溶液550mLを攪拌しつつ滴

下し、水酸化コバルト (I I) 沈殿のスラリーを得た。このスラリーに空気を吹き込みながら、48時間攪拌しつつ空気酸化を行い、得られたスラリーを濾過水洗し、オキシ水酸化コバルト (I I I) 沈殿のケーキを得た。次に、得られたオキシ水酸化コバルト (I I I) のケーキに水酸化リチウム 2.5 モルを混合し、この混合物にイオン交換水を加え全量を 670 ml とした。このスラリーをオートクレーブに仕込み、加熱処理温度 250 °C、加熱処理時間 2 時間で水熱処理した。反応終了後、スラリーを濾過水洗し、100 °C で乾燥させた後、得られた粉末の X 線回折パターンを測定したところ、コバルト酸リチウムであることが確認された。

【0052】実施例 4

1 モル/L の塩化コバルト溶液 500 ml に、2 モル/L の水酸化ナトリウム水溶液 550 ml を攪拌しつつ滴下し、水酸化コバルト (I I) 沈殿のスラリーを得た。このスラリーに空気を吹き込みながら、48時間攪拌しつつ空気酸化を行い、得られたスラリーを濾過水洗し、オキシ水酸化コバルト (I I I) 沈殿のケーキを得た。次に、得られたオキシ水酸化コバルト (I I I) のケーキに水酸化リチウム 10 モルを混合し、この混合物にイオン交換水を加え全量を 670 ml とした。このスラリーをオートクレーブに仕込み、加熱処理温度 200 °C、加熱処理時間 8 時間で水熱処理した。反応終了後、スラリーを濾過水洗し、100 °C で乾燥させた後、得られた粉末の X 線回折パターンを測定したところ、コバルト酸リチウムであることが確認された。

【0053】実施例 5

1 モル/L の硝酸コバルト溶液 1 L に、2 モル/L の水酸化ナトリウム水溶液 1.1 L を攪拌しつつ滴下し、水酸化コバルト (I I) 沈殿のスラリーを得た。このスラリーに空気を吹き込みながら、48時間攪拌しつつ空気酸化を行い、得られたスラリーを濾過水洗し、オキシ水酸化コバルト (I I I) 沈殿のケーキを得た。次に、得られたオキシ水酸化コバルト (I I I) のケーキに水酸化リチウム 2.5 モルを混合し、この混合物にイオン交換水を加え全量を 670 ml とした。このスラリーをオートクレーブに仕込み、加熱処理温度 300 °C、加熱処理時間 1 時間で水熱処理した。反応終了後、スラリーを濾過水洗し、100 °C で乾燥させた後、得られた粉末の X 線回折パターンを測定したところ、コバルト酸リチウムであることが確認された。

【0054】実施例 6

1 モル/L の硫酸コバルト溶液 1 L に、2 モル/L の水酸化ナトリウム水溶液 1.1 L を攪拌しつつ滴下し、水酸化コバルト (I I) 沈殿のスラリーを得た。このスラリーに空気を吹き込みながら、48時間攪拌しつつ空気酸化を行い、得られたスラリーを濾過水洗し、オキシ水酸化コバルト (I I I) 沈殿のケーキを得た。次に、得られたオキシ水酸化コバルト (I I I) のケーキに酸化

リチウム 2.5 モルを混合し、この混合物にイオン交換水を加え全量を 670 ml とした。このスラリーをオートクレーブに仕込み、加熱処理温度 200 °C、加熱処理時間 4 時間で水熱処理した。反応終了後、スラリーを濾過水洗し、100 °C で乾燥させた後、得られた粉末の X 線回折パターンを測定したところ、コバルト酸リチウムであることが確認された。

【0055】実施例 7

10 0.8 モル/L の硝酸コバルト及び 0.2 モル/L 硝酸ニッケルの混合溶液 1 L に、2 モル/L の水酸化ナトリウム水溶液 1.1 L を攪拌しつつ滴下し、水酸化コバルト (I I) 沈殿のスラリーを得た。このスラリーに空気を吹き込みながら、48時間攪拌しつつ空気酸化を行い、得られたスラリーを濾過水洗し、混合水酸化物沈殿のケーキを得た。次に、得られた水酸化物のケーキに水酸化リチウム 2 モルを混合し、この混合物にイオン交換水を加え全量を 670 ml とした。このスラリーをオートクレーブに仕込み、加熱処理温度 200 °C、加熱処理時間 4 時間で水熱処理した。反応終了後、スラリーを濾過水洗し、100 °C で乾燥させた後、得られた粉末の X 線回折パターンを測定したところ、単一の X 線回折パターンを示しコバルトニッケル酸リチウムであることが確認された。

【0056】実施例 8

20 0.8 モル/L の硝酸コバルト及び 0.2 モル/L 硝酸鉄の混合溶液 1 L に、30 重量% H₂O₂ 溶液 60 ml を攪拌しつつ滴下し、酸化を行った。この溶液に 2 モル/L の水酸化ナトリウム水溶液 1.1 L を攪拌しつつ滴下し、得られたスラリーを濾過水洗し、混合水酸化物沈殿のケーキを得た。次に、得られた水酸化物のケーキに水酸化リチウム 2 モルを混合し、この混合物にイオン交換水を加え全量を 670 ml とした。このスラリーをオートクレーブに仕込み、加熱処理温度 200 °C、加熱処理時間 4 時間で水熱処理した。反応終了後、スラリーを濾過水洗し、100 °C で乾燥させた後、得られた粉末の X 線回折パターンを測定したところ、単一の X 線回折パターンを示し、コバルト鉄酸リチウムであることが確認された。

【0057】実施例 9

40 0.9 モル/L の硝酸コバルト及び 0.1 モル/L 硝酸銅の混合溶液 1 L に、1 モル/L の過硫酸ナトリウム 600 ml を攪拌しつつ滴下し酸化を行った。この溶液に 2 モル/L の水酸化ナトリウム水溶液 1.1 L を攪拌しつつ滴下し、得られたスラリーを濾過水洗し、混合水酸化物沈殿のケーキを得た。次に、得られた水酸化物のケーキに水酸化リチウム 2.25 モルを混合し、この混合物にイオン交換水を加え全量を 670 ml とした。このスラリーをオートクレーブに仕込み、加熱処理温度 200 °C、加熱処理時間 4 時間で水熱処理した。反応終了後、スラリーを濾過水洗し、100 °C で乾燥させた後、

得られた粉末のX線回折パターンを測定したところ、単一のX線回折パターンを示し、コバルト酸銅リチウムであることが確認された。

【0058】実施例10

0.95モル/Lの硝酸コバルト及び0.05モル/L塩化バナジウムの混合溶液2Lに、2モル/Lの水酸化ナトリウム水溶液2.2Lを攪拌しつつ滴下し、水酸化コバルト(I)沈殿のスラリーを得た。このスラリーに空気を吹き込みながら、48時間攪拌しつつ空気酸化を行い、得られたスラリーを濾過水洗し、混合水酸化物沈殿のケーキを得た。次に、得られた水酸化物のケーキに水酸化リチウム2.85モルを混合し、この混合物にイオン交換水を加え全量を670mLとした。このスラリーをオートクレーブに仕込み、加熱処理温度200°C、加熱処理時間4時間で水熱処理した。反応終了後、スラリーを濾過水洗し、100°Cで乾燥させた後、得られた粉末のX線回折パターンを測定したところ、単一のX線回折パターンを示しコバルトバナジン酸リチウムであることが確認された。

【0059】平均粒径の測定

*20

*走査型電子顕微鏡(JSM-840F、日本電子社製)を用いて撮影した電子顕微鏡写真から、任意の200個の一次粒子を選びだし、その長径の加重平均を平均粒径とした。

比表面積の測定

表面積測定装置(Monosorb、Quantachrome社製)を用いて測定した。

【0060】結晶子の大きさの測定

得られたリチウムコバルト複合酸化物粒子をX線回折に供し、測定X線波長λ(Å)、半価幅β_{1/2}(ラジアン)、回折線のブリッジ角θ(ラジアン)から、下記式により結晶子の大きさε(Å)を算出した。

【0061】

【数2】

$$\varepsilon = 0.9 \cdot \frac{\lambda}{\beta_{1/2} \cdot \cos \theta}$$

【0062】

【表1】

	コバルト源	酸化剤	リチウム源	コバルト濃度 (グラム原子/L)	Li/Co (原子比)	A元素化合物		加熱処理温度 (°C)	加熱処理時間 (時間)	リチウムコバルト複合酸化物組成式
						種類	量(g)			
実施例1	Co(NO ₃) ₂	空気	LiOH	1.5	2.5	--	--	200	4	LiCoO ₂
実施例2	Co(NO ₃) ₂	空気	LiOH	0.15	40	--	--	130	24	LiCoO ₂
実施例3	Co(NO ₃) ₂	空気	LiOH	0.75	5	--	--	250	2	LiCoO ₂
実施例4	CoCl ₂	空気	LiOH	0.75	20	--	--	200	8	LiCoO ₂
実施例5	Co(NO ₃) ₂	空気	LiOH	1.5	2.5	--	--	300	1	LiCoO ₂
実施例6	Co(SO ₄) ₂	空気	Li ₂ O	1.5	2.5	--	--	200	4	LiCoO ₂
実施例7	Co(NO ₃) ₂	空気	LiOH	1.2	2	Ni(NO ₃) ₂	58	200	4	LiCo _{0.8} Ni _{0.2} O ₂
実施例8	Co(NO ₃) ₂	H ₂ O ₂	LiOH	1.2	2	Fe(NO ₃) ₂	81	200	4	LiCo _{0.8} Fe _{0.2} O ₂
実施例9	Co(NO ₃) ₂	Na ₂ S ₂ O ₈	LiOH	1.34	2.25	Cu(NO ₃) ₂	24	200	4	LiCo _{0.8} Cu _{0.2} O _{2.05}
実施例10	Co(NO ₃) ₂	空気	LiOH	2.84	1.5	VCl ₃	8	200	4	LiCo _{0.8} V _{0.2} O _{2.05}

【0063】実施例11

実施例1で得られたリチウムコバルト複合酸化物粒子を、更に、500°Cで2時間乾式加熱処理を行って、リチウムコバルト複合酸化物粒子を得た。得られたリチウムコバルト複合酸化物粒子の一次粒子の平均粒径、比表面積、及び、結晶子の大きさは、表2に示した。

【0064】比較例1

リチウム源として、炭酸リチウムを用い、コバルト源として、酸化コバルトを用いて、900°Cで焼成し、固相反応を行うことにより、リチウムコバルト複合酸化物粒子を得た。得られたリチウムコバルト複合酸化物粒子の一次粒子の平均粒径、比表面積、及び、結晶子の大きさは、表2に示した。

※【0065】

【表2】

	平均粒径 (μm)	比表面積 (m^2/g)	結晶子サイズ (\AA)
実施例1	0.3	11	300
実施例2	0.1	41	150
実施例3	0.2	20	200
実施例4	0.15	25	180
実施例5	2	1	800
実施例6	0.3	10	320
実施例7	0.3	8	350
実施例8	0.2	30	160
実施例9	0.05	47	120
実施例10	0.3	8	330
実施例11	0.3	9	400
比較例1	5.0	0.5	1100

【0066】実施例1で得られたリチウムコバルト複合酸化物粒子の電子顕微鏡写真を図1に示した。また、実施例1で得られたリチウムコバルト複合酸化物粒子のX線回折チャートを図2に示した。

【0067】リチウムイオン二次電池の製造

実施例12

実施例1で得られたリチウムコバルト複合酸化物、アセチレンブラック、及び、テフロンを、87:6.5:6.5の重量比でよく混練し、清浄なステンレスメッシュ(20mmφ)に均一に塗布し、その後、200kg/ cm^2 で圧着した後、減圧下、150°Cで約17時間乾燥して、正極を作製した。負極として、金属リチウム箔(20mmφ、0.2mm厚み)を、セパレーターとして不織布及びポリプロピレンマイクロフィルムを用いた。また、電解液は、1MのLiClO₄のプロピレンカーボネート溶液と、1,2-ジメトキシエタンとの混合液(1:1)で水分を20ppm以下にしたもの、*

*セパレーターに含浸して用いた。これらの構成要素を図3に示した電池に組み込んだ。

【0068】上記方法により作製した電池を用いて、

1. 0mA/ cm^2 の一定電流で、電池電圧が4.2~2.0Vの間で充放電を繰り返した。その結果、初期容量が155mA·h/gであり、50サイクル目の放電容量は、1サイクル目の89%の容量を維持していることがわかった。

【0069】

【発明の効果】本発明は上述のとおりであるので、サブミクロンサイズで、粒度分布が狭く、比表面積が大きく、かつ、均一組成であり、リチウムイオン二次電池の正極活物質として好適に使用することができるリチウムコバルト複合酸化物粒子を効率よく得ることができる。また、このリチウムコバルト複合酸化物粒子を正極活物質として用いたリチウムイオン二次電池は、充放電電圧が高く、多くの電気量を取り出すことができ、電子機器、医療機器等に好適に使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1のリチウムコバルト複合酸化物粒子の電子顕微鏡写真である。

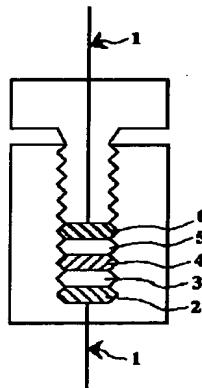
【図2】実施例1のリチウムコバルト複合酸化物粒子のX線回折チャートである。縦軸は、X線強度(cps)であり、横軸は、回折角(2θ)である。

【図3】実施例12のリチウムイオン二次電池の構成を表す断面図である。

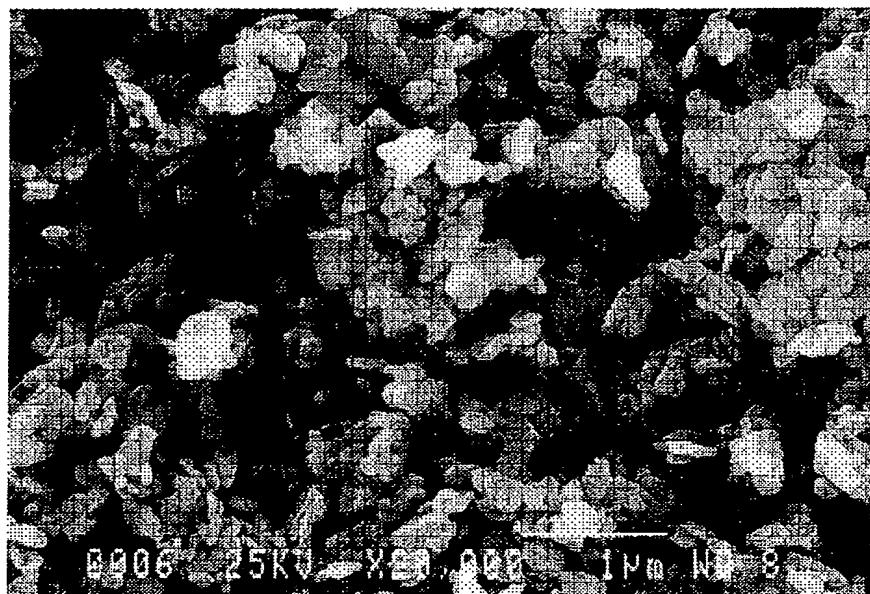
【符号の説明】

1	リード線
2	正極集電用メッシュ
3	正極
4	セパレーター
5	負極
6	負極集電用メッシュ

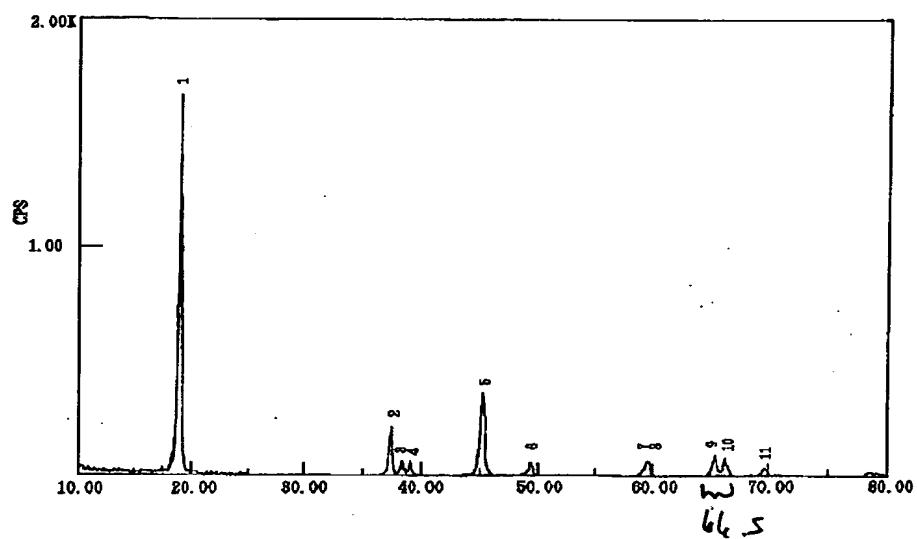
【図3】



【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. °

H 0 1 M 4/58
10/40

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 1 M 4/58
10/40

技術表示箇所

Z